

Determinación de sales solubles y eflorescencias en tejas cerámicas

GAZULLA, M.F.; GÓMEZ-TENA, M.P.; ORDUÑA, M.; VICENTE, S.; AMORÓS, J.L.

Instituto de Tecnología Cerámica.
Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas.
Universitat Jaume I. Castellón. España.

La aparición de eflorescencias constituye un serio problema para la calidad de las tejas cerámicas ya que afectan a las características técnicas y estéticas de éstas. En este trabajo se ha realizado un estudio del método de determinación de las sales solubles presentes en materias primas y en tejas cerámicas, así como un análisis de fases de las eflorescencias halladas. El trabajo se ha dividido en tres fases. Primero, se ha desarrollado un método de determinación de las sales solubles, optimizando el método de extracción y poniendo a punto un método de medida de los aniones mediante cromatografía iónica. Seguidamente, se han estudiado los cambios de solubilidad, químicos y estructurales que ocurren al someter los materiales al proceso de cocción. Finalmente, se han caracterizado las eflorescencias de un conjunto de tejas crudas y cocidas para relacionarlas con el contenido y tipo de sales solubles presentes. Del estudio se concluye que es necesario realizar los ensayos de solubilidad sobre las muestras cocidas en condiciones reales ya que en el proceso de cocción ocurren importantes cambios estructurales que conllevan una considerable variación de las sales solubles; y que además de analizar Na^+ , K^+ y Mg^{2+} , como se indica en la norma, se aconseja determinar Ca^{2+} y SO_4^{2-} , por ser los componentes mayoritarios de las eflorescencias.

Palabras clave: caracterización físico-química, eflorescencias, sales solubles, tejas cerámicas.

Determination of soluble salts and efflorescences in ceramic roofing tiles

The appearance of efflorescences constitutes a serious problem for ceramic roofing tile quality, since efflorescences affect roofing tile technical and aesthetic qualities. This paper describes a method of determining the soluble salts present in the raw materials used in ceramic roofing tile manufacture and in the resulting roofing tiles, as well as an analysis of the phases in roofing tile efflorescences.

The study was divided into three parts. First, a method of determining the soluble salts was developed, optimising the extraction method and fine-tuning an anion measurement method by ionic chromatography. Secondly, the changes in solubility, as well as the chemical and structural changes that occurred when the raw materials were subjected to firing, were studied. Finally, the efflorescences of a group of unfired and fired ceramic roofing tiles were characterised, in order to relate them to the quantity and type of soluble salts contained.

The study concludes that it is necessary to conduct solubility tests on fired samples under real conditions, since important structural changes occur in the firing process, which lead to considerable variations in the soluble salts. Furthermore, in addition to analysing Na(I) , K(I) , and Mg(II) as indicated in the standard, it is advisable to determine Ca(II) and SO_4^{2-} , since these are the major components in the efflorescences.

Keywords: physico-chemical characterisation, efflorescences, soluble salts, ceramic roofing tiles.

1. INTRODUCCIÓN

Las tejas cerámicas están formadas mayoritariamente por arcillas calcáreas y constituyen materiales de elevada porosidad, continua y abierta, y pueden absorber importantes cantidades de agua y, por ello, cuando estos materiales están sometidos a ambientes húmedos se pueden originar en la superficie de éstos unas manchas blancas, llamadas eflorescencias, que afectan tanto a las características técnicas como estéticas de estos productos [1].

La aparición de eflorescencias en productos de arcilla cocida, tales como tejas cerámicas, se origina por la presencia de sales solubles en las arcillas utilizadas en la composición de dichos materiales, así como por los cementos y morteros utilizados en el proceso de construcción, que, en la mayor parte de los casos, pueden representar un elevado porcentaje [2-8].

En la bibliografía se han encontrado publicaciones donde se estudia el proceso de extracción de las sales solubles teniendo en cuenta la influencia que ejerce el cemento en el proceso de aparición de las sales solubles por el aumento de pH que ejerce en el medio [9]. También, se analiza el tipo de eflorescencias mediante DRX [10-13], pero en ningún caso se ha encontrado una relación entre las sales solubles y la aparición de eflorescencias, dado que se indica que otros factores, tales como el procesado y el propio uso de los materiales tiene una gran influencia.

Otros estudios establecen unos límites a partir de los cuales consideran que pueden aparecer eflorescencias [14, 15], así como mecanismos mediante los cuales se produce la migración de las sales solubles en las piezas [16], y también,

hace mucho tiempo, se observó algo por otra parte evidente: que la cantidad de sales depende del método utilizado para realizar la extracción [17-19].

También se han encontrado algunas investigaciones donde se ha estudiado la retención de azufre, procedente del combustible, que tiene lugar en el proceso de cocción [20, 21], y otras, donde se ha analizado la diferencia de solubilidad entre las materias primas y los productos cocidos [9, 22, 23], lo cual es de gran importancia para conocer realmente cómo se van a comportar los materiales en su uso.

Las normas de ensayo que existen sobre la determinación de sales solubles [24, 25] únicamente tienen en cuenta el sumatorio de los iones: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y SO_4^{2-} , no consideran el Ca^{2+} , siendo éste el elemento que mayoritariamente aparece en las eflorescencias.

En este trabajo se pretende realizar un estudio detallado del método de determinación de las sales solubles presentes en las materias primas y en los productos cerámicos, así como conocer los cambios que experimentan los materiales en el proceso de cocción, en lo que se refiere al contenido de sales solubles, además de analizar las eflorescencias de los productos sometidos al proceso de cocción.

Para desarrollar el estudio, inicialmente se han analizado un conjunto de arcillas y posteriormente se han seleccionado para la realización del trabajo dos de éstas, además de dos tipos de composiciones y dos tipos de tejas: una de cocción blanca y otra de cocción roja, y se han sometido al proceso de extracción de sales solubles en diferentes condiciones, variando el tiempo de extracción, y el método utilizado para la determinación de las sales solubles. Habitualmente los ensayos de sales solubles se realizan sobre las materias primas antes de ser procesadas, pero las eflorescencias aparecen lógicamente sobre los productos cocidos, y por ello, en este trabajo, se han realizado los ensayos tanto en los materiales crudos como en los cocidos, dada la importancia que supone conocer las transformaciones estructurales que sufren estos materiales cuando se someten al ciclo de cocción. Los materiales se han caracterizado por espectrometría de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitudes de onda (WD-FRX) y por difracción de rayos X (DRX). Además se ha provocado la aparición de eflorescencias sobre los materiales en estudio, y se han analizado mediante DRX. Los resultados obtenidos se han comparado con las sales solubles de dichos materiales.

2. PARTE EXPERIMENTAL

En un primer paso se analizaron las sales solubles en 12 arcillas utilizadas en la fabricación de tejas, de diferentes procedencias para conocer el intervalo de variación. En la tabla 1 se detallan los valores de sales solubles obtenidos para las arcillas analizadas.

Los resultados que se muestran en la tabla 1 dan una idea del intervalo en el que se encuentran las sales solubles en las arcillas utilizadas en la fabricación de tejas donde se puede observar que existe una amplia variación en las concentraciones de todos los elementos analizados, pero especialmente en el Ca (II), K (I) y SO_4^{2-} .

Tras el análisis de estas doce arcillas, el trabajo se centró en dos de ellas: ARCILLA 1 y ARCILLA 2, por ser de las más utilizadas en la fabricación de tejas cerámicas, así como en dos composiciones de tejas, una de cocción roja y otra de cocción blanca, y dos tipos de tejas, una roja y otra paja.

El trabajo se ha dividido en tres partes:

- Etapa 1: donde se ha introducido una mejora del método tradicional de determinación de sales solubles que, por una parte, ha consistido en la optimización del método de extracción y, por otra, en el desarrollo de un método cromatográfico para la determinación de los cloruros y los sulfatos, frente a los métodos por vía húmeda que son más largos y tediosos.
- Etapa 2: en la que se ha llevado a cabo la determinación de las sales solubles tanto en muestras crudas como cocidas con el método desarrollado. Además, se ha determinado la composición química de todos los materiales y la composición mineralógica de las muestras de tejas, con objeto de encontrar si existe una relación entre las sales solubles, la composición química y los cambios estructurales que se producen en los materiales cuando se someten al proceso de cocción.
- Etapa 3: en la cual se ha provocado la aparición de eflorescencias sobre las tejas en estudio, se han caracterizado dichas eflorescencias determinando su composición mineralógica y se ha buscado una relación entre los resultados obtenidos y los valores de solubilidad hallados.

TABLA 1: SALES SOLUBLES ANALIZADAS EN DIFERENTES ARCILLAS UTILIZADAS EN LA FABRICACIÓN DE TEJAS

Muestra	Ca(II) (mg·kg ⁻¹)	Mg(II) (mg·kg ⁻¹)	Na(I) (mg·kg ⁻¹)	K(I) (mg·kg ⁻¹)	Cl ⁻ (mg·kg ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg·kg ⁻¹)
ARCILLA 1	116	11	94	424	114	359
ARCILLA 2	233	38	194	150	130	898
ARCILLA 3	708	22	139	163	150	2183
ARCILLA 4	354	18	128	122	98	899
ARCILLA 5	444	4,5	214	142	132	1060
ARCILLA 6	179	34	121	101	72	596
ARCILLA 7	206	27	100	136	95	581
ARCILLA 8	180	15	133	187	91	633
ARCILLA 9	650	36	220	165	114	2125
ARCILLA 10	264	110	166	117	88	1367
ARCILLA 11	185	18	605	170	371	1340
ARCILLA 12	396	36	360	245	354	1680

El desarrollo del método de determinación de sales solubles se ha llevado a cabo analizando dos composiciones que se utilizan para la fabricación de tejas: COMPOSICIÓN 1 y COMPOSICIÓN 2.

Con el método optimizado se ha llevado a cabo la determinación de las sales solubles en dichas composiciones, en las arcillas: ARCILLA 1 y ARCILLA 2, y también sobre las tejas crudas y cocidas: TEJA ROJA Y TEJA PAJA. Además, sobre estas muestras se ha llevado a cabo un estudio de los cambios químicos y estructurales que se producen en el proceso de cocción realizando el análisis químico y de fases, para relacionarlas con los cambios de solubilidad que experimentan. En la tabla 2 se detalla el ciclo de cocción utilizado.

TABLA 2: CICLO DE COCCIÓN UTILIZADO EN EL LABORATORIO

Tiempo (h)	Temperatura (°C)
4	25-600
4	600-950
2,5	950
10	950-25

En la tercera parte del estudio se ha trabajado con las tejas: TEJA ROJA y TEJA PAJA. Sobre éstas se ha llevado a cabo la determinación de las sales solubles y se ha provocado la aparición de eflorescencias. Estos ensayos se han realizado tanto en las tejas crudas como tras someterlas a dos procesos de cocción: uno en un horno de laboratorio (con el ciclo de cocción que se muestra en la tabla 2), y otro en un horno industrial (con el ciclo de cocción que se muestra en la tabla 3).

TABLA 3: CICLO DE COCCIÓN INDUSTRIAL

Tiempo (h)	Temperatura (°C)
2	100-300
2	300-600
2	600-800
2	800-950
2,5	950
10	950-100

2.1 Desarrollo experimental

2.1.1. ETAPA 1: DESARROLLO DE UN MÉTODO DE DETERMINACIÓN DE LAS SALES SOLUBLES

El proceso de extracción de las sales solubles, utilizado actualmente en el laboratorio del Instituto de Tecnología Cerámica (ITC), consiste en tomar 10 g de muestra y mezclarlos con 200 mL de agua en un erlenmeyer. La mezcla se calienta y se mantiene en ebullición durante una hora. Seguidamente, se realiza la separación de la fracción líquida mediante centrifugación y filtración a vacío utilizando un filtro de nitrato de celulosa de 0.45 μm de tamaño de poro. En dicha fracción líquida se determinan: Ca(II), Mg(II), Na(I), K(I), Cl⁻ y SO₄²⁻, a diferencia de lo que indica en la norma UNE-EN 772-5 [23] donde sólo se analizan Na(I), K(I) y Mg(II).

La determinación de los cationes Ca(II), Mg(II), Na(I) y K(I) se ha llevado a cabo mediante espectrofotometría de absorción atómica, y para ello, se ha utilizado un espectrómetro modelo Aanalyst 400 de la firma Perkin-Elmer.

La determinación de Cl⁻ y SO₄²⁻ se ha realizado mediante métodos de vía húmeda: volumetría y gravimetría, respectivamente, así como, mediante cromatografía iónica utilizando el método desarrollado en este trabajo.

2.1.1.1. Desarrollo de método de determinación de SO₄²⁻ y Cl⁻ mediante cromatografía iónica

La determinación de Cl⁻ y SO₄²⁻ en la fracción líquida se ha llevado a cabo por vía tradicional y, además, se ha puesto a punto un método mediante cromatografía iónica.

La determinación por vía tradicional en el caso de los Cl⁻ se ha llevado a cabo por volumetría según la norma UNE 77041:2002 y en el caso de los SO₄²⁻, por gravimetría según la norma UNE 77048:2002.

La determinación de Cl⁻ y SO₄²⁻ mediante cromatografía iónica se ha realizado utilizando un cromatógrafo modelo ICS-1000 de la firma DIONEX. Las curvas de calibrado se han preparado a partir de Na₂SO₄ y KCl de Sigma-Aldrich. El eluyente utilizado ha sido una mezcla 3.5 mM de Na₂CO₃ y 1.0 mM de NaHCO₃, ambos de Merck. La validación de las medidas se ha realizado utilizando el material de referencia certificado SRM 999a y el reactivo Na₂SO₄ de Merck.

2.1.1.2. Optimización del proceso de extracción de las sales solubles

Por otra parte, se ha llevado a cabo la optimización del proceso de extracción. Las muestras utilizadas para la optimización del proceso de extracción fueron las tejas, tanto crudas como cocidas industrialmente.

El proceso de optimización ha consistido en la variación del tiempo de extracción. Para ello, se realizaron extracciones trabajando con los siguientes tiempos: 15 minutos, 30 minutos, 60 minutos, que es el tiempo habitual, y 24 horas; y se compararon los resultados obtenidos entre las extracciones realizadas a estos tiempos.

2.1.2. ETAPA 2: DETERMINACIÓN DE LAS SALES SOLUBLES, ANÁLISIS QUÍMICO Y COMPOSICIÓN MINERALÓGICA DE LAS MUESTRAS CRUDAS Y COCIDAS

En esta segunda parte del trabajo se han ensayado tanto muestras crudas como cocidas. Sobre ellas se ha llevado a cabo la determinación de las sales solubles utilizando el método de extracción optimizado en este trabajo. Además, se ha realizado el análisis químico y mineralógico con objeto de observar los cambios que experimentan los materiales en el proceso de cocción.

La determinación de la composición química se ha llevado a cabo mediante WD-FRX utilizando un espectrómetro modelo AXIOS de la firma PANALYTICAL con tubo de Rh y 4 kW de potencia.

Para llevar a cabo la calibración y la validación de las medidas se utilizaron los materiales de referencia certificados que se detallan a continuación:

Materiales de referencia utilizados para la calibración: BCS-CRM 348 Ball Clay, CAS 5 Ball Clay, CERAM AN-41 China Clay, GBW 03102 Clay, BW 03103 Shale and Clay, GBW 03118 Graphite Ore, GBW 03122 Kaolin y TILL-1 Soil

- Materiales de referencia utilizados para la validación: SRM 98 b Plastic Clay, IPT-28 Argila y CERAM 2CAS1 Ball Clay

La identificación de fases cristalinas se ha realizado por DRX de las muestras en polvo, utilizando un difractor BRUKER Theta-Theta modelo D8 ADVANCE. Para la identificación de las estructuras cristalinas se ha utilizado la base de datos suministrada por la ICDD (International Center for Diffraction Data) powder diffraction files (PDF-2) updated in 2004 y los programas informáticos EVA (Bruker) y X'Pert HighScore (Panalytical).

Además se ha realizado la cuantificación de las estructuras cristalinas identificadas en las tejas mediante el método de Rietveld.

2.1.3 TERCERA PARTE: CARACTERIZACIÓN DE LAS EFLORESCENCIAS

Tras la determinación de las sales solubles se realizó la caracterización de las eflorescencias obtenidas en las muestras objeto de estudio para correlacionarlas con los datos de solubilidad hallados en las mismas.

La generación de las eflorescencias en las piezas se llevó a cabo siguiendo el método descrito en la norma UNE 67-029:1995 [22]. El ensayo se realizó en las siguientes condiciones: humedad entre 60% y 80% y temperatura $20^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. Las muestras se mantuvieron bajo dichas condiciones durante 29 días para conseguir la cantidad de eflorescencias necesarias para poder ser analizadas.

Transcurrido este tiempo se sacaron y se mantuvieron durante 24 horas en las condiciones de humedad y temperatura detalladas anteriormente y posteriormente se secaron en una estufa durante 24 horas a 105°C .

Finalmente, se tomó una muestra de las eflorescencias y se llevó a cabo el análisis de fases mediante DRX.

3. RESULTADOS

Los resultados obtenidos en las diferentes partes del estudio se detallan a continuación.

3.1. Etapa 1: desarrollo de un método de determinación de las sales solubles

3.1.1. DESARROLLO DE MÉTODO DE DETERMINACIÓN DE SO_4^{2-} Y Cl^- MEDIANTE CROMATOGRAFÍA IÓNICA

Para llevar a cabo la validación de las medidas se ha calculado la incertidumbre de las medidas. Para ello se ha utilizado la expresión:

$$U = t \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}$$

donde: U es la incertidumbre de la medida, t es el valor estadístico de la "t de Student" para un 95% de probabilidad y con (n-1) grados de libertad y n es el número de medidas de la muestra, que en este trabajo ha sido mayor o igual que 3.

En la tabla 4 se muestran los resultados obtenidos en la validación para la determinación Cl^- y SO_4^{2-} mediante cromatografía iónica, donde se observa que se han obtenido buenos resultados ya que los resultados experimentales junto con su incertidumbre coinciden con el valor de los materiales de referencia, por lo que el método queda validado.

Una vez validado el método se midieron las muestras y se compararon los resultados obtenidos mediante el método cromatográfico con los obtenidos mediante el método tradicional.

En la tabla 5 se muestran los resultados obtenidos para las muestras analizadas mediante el método tradicional y mediante cromatografía iónica junto con su incertidumbre.

A la vista de los resultados obtenidos se puede decir que ambos métodos dan lugar a los mismos resultados, aunque cabe destacar que los valores de incertidumbre para las medidas realizadas mediante cromatografía iónica son inferiores a los que se han obtenido mediante los métodos tradicionales.

TABLA 4 RESULTADOS OBTENIDOS EN LA VALIDACIÓN DEL MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA LA MEDIDA DE CLORUROS Y SULFATOS

SRM 999a KCl		K_2SO_4 (Merck)	
Conc. Cl^- certificada ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Conc. Cl^- experim. ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Conc. SO_4^{2-} conocida ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Concentración SO_4^{2-} experim. ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
5,00±0,25	5,03±0,08	50±5	51±2
20±1	20,2±0,3	100±10	100±3

TABLA 5 RESULTADOS DE CLORUROS Y SULFATOS PARA LAS MUESTRAS ANALIZADAS MEDIANTE EL MÉTODO TRADICIONAL Y EL MÉTODO CROMATOGRÁFICO

Muestra	Conc. Cl^- ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)		Conc. SO_4^{2-} ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	
	Método tradicional (volumetría)	Método cromatográfico	Método tradicional (gravimetría)	Método cromatográfico
Composición 1	354 ± 12	356 ± 8	1780 ± 50	1774 ± 30
Composición 2	266 ± 9	256 ± 6	1513 ± 45	1512 ± 20

Además, el tiempo necesario para llevar a cabo la determinación por vía tradicional es muy elevado (aproximadamente de 5 a 6 horas) ya que se trata de ensayos tediosos que conllevan una elevada manipulación de la muestra, sin embargo, mediante cromatografía iónica, el proceso de análisis es más rápido (aproximadamente 1 hora) y ambos elementos (Cl^- y SO_4^{2-}) se pueden analizar simultáneamente mediante un mismo método.

La determinación de los SO_4^{2-} y Cl^- en el resto de muestras analizadas en este trabajo se ha llevado a cabo mediante cromatografía iónica, por ser éste más rápido y reproducible, además de exacto.

Por lo tanto, el método cromatográfico es el método más adecuado para la determinación de cloruros y sulfatos en lixiviados de composiciones cerámicas, por el menor tiempo necesario para llevar a cabo la determinación y la mayor reproducibilidad y exactitud de las medidas.

3.1.2. OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN

En la tabla 6 se detallan los resultados obtenidos en los ensayos realizados para la optimización del método de extracción de las sales solubles con los diferentes tiempos a los que se han realizado los ensayos.

Si se comparan los resultados obtenidos en los tres tiempos de extracción ensayados, se observa que no existen diferencias significativas en las concentraciones medidas cuando se disminuye el tiempo de duración de la extracción. Por lo tanto, el método óptimo es el tiempo de extracción de quince minutos, ya que permite llevar a cabo el ensayo de determinación de sales solubles en menos tiempo y con los mismos resultados.

3.2 Etapa 2: análisis químico, mineralógico y determinación de sales solubles

En la tabla 7 se detallan los resultados obtenidos en la determinación de la composición química de las composiciones y de las arcillas, tanto crudas como tras someterlas a un proceso de cocción; y en la tabla 8 se muestran los resultados obtenidos para las tejas crudas y cocidas.

La diferencia fundamental que se observa si se compara el análisis químico de las muestras crudas y cocidas, es una desaparición del cloro y una concentración del resto de elementos por el efecto de la volatilización del agua y del dióxido de carbono, a la temperatura de procesado.

En la tabla 9 se detallan los resultados de la solubilidad de Ca(II) , Mg(II) , Na(I) , K(I) , Cl^- y SO_4^{2-} obtenidas para las composiciones y para las arcillas estudiadas.

TABLA 6: RESULTADOS OBTENIDOS EN LA OPTIMIZACIÓN DEL TIEMPO DE EXTRACCIÓN A 15, 30, 60 MINUTOS Y 24 HORAS

Muestra	Ca(II) (mg·kg ⁻¹)				Mg(II) (mg·kg ⁻¹)				Na(I) (mg·kg ⁻¹)				K(II) (mg·kg ⁻¹)				Cl ⁻ (mg·kg ⁻¹)				SO ₄ ²⁻ (mg·kg ⁻¹)			
	24h	60'	30'	15'	24h	60'	30'	15'	24h	60'	30'	15'	24h	60'	30'	15'	24h	60'	30'	15'	24h	60'	30'	15'
Teja roja cruda	133	130	130	132	10	6	8	10	343	350	345	340	236	237	255	246	329	330	328	333	63	63	62	61
Teja roja cocida industrial	245	237	230	247	30	28	25	28	110	98	108	97	285	288	287	291	50	44	43	50	733	724	740	735
Teja paja cruda	290	272	287	267	21	18	18	23	440	439	442	446	440	425	435	436	307	332	300	310	1195	1180	1190	1204
Teja paja cocida industrial	694	686	670	705	15	8	10	13	121	126	118	123	680	665	670	675	68	64	60	70	2406	2385	2412	2417

TABLA 7: RESULTADOS DEL ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS COMPOSICIONES Y DE LAS ARCILLAS TANTO CRUDAS COMO COCIDAS

Óxidos (%)	COMPOSICIÓN 1		COMPOSICIÓN 2		ARCILLA 1		ARCILLA 2	
	Cruda	Cocida laboratorio	Cruda	Cocida laboratorio	Cruda	Cocida laboratorio	Cruda	Cocida laboratorio
SiO ₂	60.0	64.1	48.6	55.7	56.5	61.6	44.0	52.1
Al ₂ O ₃	15.8	16.2	13.1	14.4	17.0	18.5	14.2	16.6
Fe ₂ O ₃	5.85	6.05	4.23	4.75	5.95	6.51	4.80	5.52
CaO	3.05	3.18	13.5	14.8	4.45	4.87	12.7	15.0
MgO	2.77	2.92	2.60	2.88	2.27	2.45	4.34	5.09
Na ₂ O	0.37	0.34	0.29	0.28	0.15	0.14	0.29	0.28
K ₂ O	4.11	4.21	2.92	3.46	4.15	4.54	3.61	4.28
TiO ₂	0.74	0.76	0.67	0.76	0.68	0.73	0.53	0.61
S	0.076	0.092	0.112	0.14	0.040	0.044	0.056	0.064
Cl	0.04	<0.01	0.03	<0.01	0.02	<0.01	0.01	<0.01

En los resultados obtenidos se observa que tras el proceso de cocción la solubilidad ha aumentado para los elementos Ca(II), K(I) y SO_4^{2-} , de forma más importante en la COMPOSICIÓN 2 y en la ARCILLA 2, lo cual podría ser debido a la formación de sulfatos dobles de calcio y potasio, que pueden formarse en el proceso de cocción [10-12], y a su vez se produce una disminución de la concentración de Na(I) y Cl, porque estos elementos se volatilizan en el proceso de cocción, lo cual se muestra en las tablas 7 y 8.

En la 10 se detallan los resultados obtenidos en la determinación de sales solubles para las tejas, tanto crudas como cocidas, bien en el laboratorio o industrialmente.

En el análisis de las sales solubles de las tejas crudas y cocidas, se observa una diferencia importante entre las muestras crudas y cocidas, de la misma forma que se observó en los materiales analizados anteriormente; se produce un aumento importante de la solubilidad de calcio, potasio y azufre [10-12], mientras que se observa una disminución considerable de Na y Cl, dado que éstos se pierden en el proceso de cocción.

Cabe señalar que se ha observado una importante diferencia en la solubilidad de la TEJA PAJA cuando éstas han sido cocidas en un ciclo industrial o en un ciclo de laboratorio, presentando una mayor solubilidad en la muestra cocida industrial. Sin embargo, en la TEJA ROJA, las diferencias de solubilidad entre las tejas cocidas industrialmente y en el laboratorio son inferiores a las halladas en la TEJA PAJA.

En la tabla 11 se detallan los resultados obtenidos en la identificación de fases cristalinas y amorfas para las muestras crudas y cocidas. Para las muestras cocidas se ha llevado a cabo la cuantificación de las fases cristalinas identificadas con objeto de determinar cómo afecta el ciclo de cocción a la transformación de las fases. En las tejas crudas se han

TABLA 8: RESULTADOS DEL ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS TEJAS TANTO CRUDAS COMO COCIDAS

Óxidos (%)	TEJA ROJA		TEJA PAJA	
	Cruda	Cocida industrial	Cruda	Cocida industrial
SiO_2	60.3	64,9	49.0	57.4
Al_2O_3	15.6	17.0	12.9	14.9
Fe_2O_3	5.66	5.84	4.40	4.54
CaO	3.25	3.38	13.0	14.7
MgO	2.73	2.81	2.59	3.07
Na_2O	0.37	0.35	0.31	0.30
K_2O	3.95	4.24	3.07	3.47
TiO_2	0.74	0.76	0.59	0.59
S	0.027	0.030	0.20	0.23
Cl	0.04	<0.01	0.03	<0.01

distinguido las fases cristalinas mayoritarias (M) de las minoritarias (m).

En los resultados obtenidos se observa una importante diferencia en la solubilidad de la TEJA PAJA cuando ha sido cocida en un horno industrial o en un horno de laboratorio, presentando una mayor solubilidad en la cocción en horno industrial. Al mismo tiempo, en el análisis mineralógico se observa una diferencia considerable en las fases cristalinas y vítrea analizadas en dichas muestras, siendo la fase vítrea muy superior en la muestra cocida en el laboratorio.

Sin embargo, en la TEJA ROJA, las diferencias de solubilidad entre las tejas cocidas industrialmente y en el laboratorio son inferiores a las halladas en la TEJA PAJA, y a su vez también lo

TABLA 9: RESULTADOS DE LA DETERMINACIÓN DE LAS SALES SOLUBLES PARA LAS COMPOSICIONES Y LAS ARCILLAS.

Sales solubles ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	COMPOSICIÓN 1		COMPOSICIÓN 2		ARCILLA 1		ARCILLA 2	
	Cruda	Cocida laboratorio	Cruda	Cocida laboratorio	Cruda	Cocida laboratorio	Cruda	Cocida laboratorio
Ca (II)	347	367	242	705	116	225	233	594
Mg (II)	28	5,6	18	0,5	11	4,9	38	1,2
Na (I)	362	197	388	226	94	69	194	130
K(I)	235	1040	279	1188	424	940	150	2277
Cl^-	285	<50	204	<50	114	<50	130	<50
SO_4^{2-}	1327	1609	1085	1396	359	905	898	1584

TABLA 10: RESULTADOS OBTENIDOS EN LA DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA Y DE LAS SALES SOLUBLES ANALIZADAS PARA LAS TEJAS ESTUDIADAS

Sales solubles ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	TEJA ROJA			TEJA PAJA		
	Cruda	Cocida industrial	Cocida laboratorio	Cruda	Cocida industrial	Cocida laboratorio
Ca (II)	132	247	263	267	705	805
Mg (II)	10	28	24	23	13	0,3
Na (I)	340	97	76	446	123	116
K(I)	246	291	312	436	675	689
Cl^-	333	50	<50	310	70	100
SO_4^{2-}	61	735	741	1204	2417	1940

son las diferencias entre las fases cristalinas y vítrea halladas en el análisis de fases.

Por lo tanto, el ciclo de cocción tiene una influencia considerable en la presencia posterior de fases solubles en los materiales.

3.3 Etapa 3: caracterización de las eflorescencias

Las eflorescencias obtenidas fueron analizadas por DRX. En la tabla 12 se muestran las fases cristalinas identificadas en las eflorescencias correspondientes a las muestras analizadas, donde se detallan las fases mayoritarias (M) y las minoritarias (m).

Si se comparan los resultados de las fases obtenidos con las sales solubles de las tejas (Tabla 10), se observa que existe una correlación entre ellos. En el caso de la TEJA ROJA no hay una variación significativa entre las sales solubles de la muestra cocida con el ciclo industrial y la cocida en el laboratorio, lo cual también ocurre con las fases cristalinas identificadas en las eflorescencias, que tampoco presentan diferencias entre ambas muestras. Sin embargo, en el caso de la TEJA PAJA, en la que se observa una variación entre las sales solubles de las muestras cocidas con el ciclo industrial y en el laboratorio, se observan también diferencias en las fases cristalinas identificadas en las eflorescencias de dichas muestras.

El análisis de fases de las eflorescencias de la TEJA ROJA y la TEJA PAJA muestra como compuestos solubles de Ca^{2+} , K^+ y SO_4^{2-} las siguientes fases: bassanita, calcita, singenita, anhidrita, arcanita, portlandita y sulfato de hierro y potasio, que según la bibliografía se forman mayoritariamente en el proceso de cocción [10-12].

TABLA 12: RESULTADOS OBTENIDOS EN LA IDENTIFICACIÓN DE LAS FASES CRISTALINAS PRESENTES EN LAS ZONAS AFECTADAS POR LA PRESENCIA DE EFLORESCENCIAS DE LAS MUESTRAS: TEJA ROJA Y TEJA PAJA

Estructura cristalina	TEJA ROJA		TEJA PAJA	
	Cocida industrial	Cocida laboratorio	Cocida industrial	Cocida laboratorio
Cuarzo (SiO_2)	M	M	M	M
Basanita ($\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$)	M	M	M	-
Calcita (CaCO_3)	m	m	-	M
Singenita ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	m	M	-	-
Feldespatos potásico (KAlSi_3O_8)	M	M	-	M
Anhidrita (CaSO_4)	m	-	-	-
Diópsido ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$)	-	-	M	M
Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)	-	-	M	M
Gehlenita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)	-	-	-	M
Arcanita (K_2SO_4)	-	-	-	M
Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)	-	-	-	m
Sulfato de hierro y potasio ($\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$)	-	-	-	m

M=Fase cristalina mayoritaria, m= Fase cristalina minoritaria

TABLA 11: RESULTADOS OBTENIDOS EN LA IDENTIFICACIÓN DE LAS FASES CRISTALINAS Y AMORFAS PRESENTES PARA LAS MUESTRAS: TEJA ROJA Y TEJA PAJA

Estructuras cristalinas identificadas (%)	TEJA ROJA			TEJA PAJA		
	Cruda	Cocida industrial	Cocida laboratorio	Cruda	Cocida industrial	Cocida laboratorio
Cuarzo (SiO_2)	M	37	38	M	18	24
Illita/Mica Moscovita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$)	M	3	6	M	-	4
Caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)	M	-	-	m	-	-
Calcita (CaCO_3)	m	-	-	M	-	-
Feldespatos potásico (KAlSi_3O_8)	m	9	11	m	11	12
Hematites (Fe_2O_3)	m	4	4	m	1	1
Gehlenita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)	-	3	3	-	8	16
Diópsido ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$)	-	5	6	-	31	15
Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)	-	9	7	-	23	13
Mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)	-	-	-	-	7	3
Fase amorfa	-	30	25	-	1	12

4. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. Respecto al método de extracción de las sales solubles se puede reducir el tiempo de contacto de los materiales con el agua, al menos hasta un tiempo de extracción de 15 minutos, ya que se obtienen los mismos resultados que para tiempos de una hora ó 24 horas.
2. La determinación de sulfatos y cloruros mediante cromatografía iónica presenta importantes ventajas frente a los métodos clásicos de gravimetría y volumetría, respecto a la incertidumbre de la medida y el tiempo necesario para llevar a cabo la determinación, por lo que es el método más adecuado para llevar a cabo dicha determinación.
3. En el proceso de cocción se produce una importante transformación estructural de los materiales que conlleva a su vez una importante variación de las sales solubles que presentan, de ahí la necesidad de hacer los ensayos de solubilidad sobre las muestras cocidas industrialmente, ya que se observan variaciones importantes en cuanto a la solubilidad en función del proceso de cocción (ya sea una cocción en el laboratorio o una cocción industrial).
4. El análisis de fases de las eflorescencias muestra como compuestos solubles de Ca^{2+} , K^+ y SO_4^{2-} las siguientes fases: bassanita, calcita, singenita, anhidrita, arcanita, portlandita y sulfato de hierro y potasio, que posiblemente se forman en el proceso de cocción.
5. Las diferencias en el análisis de las sales solubles de las muestras cocidas frente al análisis de las muestras crudas hace aconsejable la determinación de la solubilidad sobre las muestras cocidas, a diferencia de lo que se indica en las normas de ensayo correspondientes.
6. Por otra parte, se aconseja realizar también la determinación de Ca^{2+} y SO_4^{2-} , por ser los componentes mayoritarios de las eflorescencias, además de Na^+ , K^+ y Mg^{2+} que se indica en la norma.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Instituto de la Pequeña y Mediana Industria Valenciana dentro del programa de Investigación, Desarrollo e Innovación, a través del proyecto IMIDIC/2007/103 y IMIDIC/2008/15 dentro del Plan de centros de servicios a empresas, Institutos Tecnológicos de REDIT, a través del Fondo Europeo de Desarrollo Regional de la Unión Europea.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] GARCÍA VERDUCH, A.; SANZ SOLANA, V. Velos, florescencias y manchas en obras de ladrillo. Castellón: Faenza Editrice Iberica, 1999.
- [2] YOUNG, J.E. Backup materials as a source of efflorescence. *J. Am. Ceram. Soc.*, 40(7), 240-243, 1957.
- [3] BOWLER, G.K.; WINTER, N.B. New form of salt staining on external masonry. *Br. ceram. trans.*, 95 (2), 82-86, 1996.
- [4] SMITH, R. European clay brick standards: progress steadily. *Tile Brick Int*, 8 (2), 100-102, 1992.
- [5] JOST, H.; BRAUN, M. A study of the formation of efflorescent salts. *ZI Int.*, 5, 270-276, 1986.
- [6] JOST, H.; BRAUN, M. A study of the formation of efflorescent salts: part 2. *ZI Int.*, 11, 574-577, 1986.
- [7] MILLIER, A. Variations des teneurs en sels solubles des argiles. *Bull. Soc. Fr. Céram.*, 79, 49-59, 1968.
- [8] MENEZES, R.R.; FERRERIA, H.S.; NEVES, G.A.; FERRERIA, H.C. Soluble salts and efflorescence of ceramic bricks and other building materials - review. *Cerâmica*, 52, 37-49, 2006.
- [9] HENNETIER, L.; ALMEIDA, J.V.; CORREIA, A.M.S.; FERREIRA, V.M. Efflorescence and its quantification in ceramic building materials. *Br. Ceram. Trans.*, 100 (2), 72-76, 2001..
- [10] BROWNELL, W.E. Efflorescence resulting from sulfates in clay raw materials. *J. Am. Ceram. Soc.*, 41(8), 310-314, 1958.
- [11] LOREC, S. Étude des composants hydrosolubles des céramiques d'argiles (suite). *Bull. Soc. Fr. Céram.*, 108, 3-38, 1975.
- [12] BROWNELL, W.E. Fundamental factors influencing efflorescence of clay products. *J. Am. Ceram. Soc.*, 32(12), 375-389, 1949.
- [13] FOLTYNEK, S. Matières premières pour fabrication de briques et efflorescences. *L'industrie ceramique* 740, 419-422, 1980.
- [14] SCHMIDT-REINHOLZ, Ch. Limiting efflorescence and leaching in facing brick masonry. Causes, reduction through technological measures, additives and post-treatment. *Tile & Brick Int.*, 9(4), 199-204, 1993.
- [15] DONDI, M.; FABBRI, B.; GUARINI, G.; MARSIGLI, M.; MINGAZZINI, C. Soluble salts and efflorescence in structural clay products: a scheme to predict the risk of efflorescence. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 36(6), 619-629, 1997.
- [16] CHATTERJI, A.K.; DHARIYAL, K.D. Efflorescence in brickwork: Part I - Movement of salts through bricks. *J. Sci. Ind. Res.*, (India) 17A(8), 311-317, 1958.
- [17] BUTTERWORTH, B. Some effects of soluble salts in clay products. *Trans. Ceram. Soc.*, 36, 233-242, 1937.
- [18] BUTTERWORTH, B. The practical significance of tests for soluble salts in clay products. *Trans. Br. Ceram. Soc.*, 52(4), 174-178, 1953.
- [19] HABER, R.A.; GOCMEZ, H. Methods for the determination of soluble salts in casting slips. *Ceram. eng. sci. proc.*, 20(2), 1-25, 1999
- [20] BROWNELL, W.E. Retention of sulfates by fired clay products.. *J. Am. Ceram. Soc.*, 43(4), 179-183, 1960.
- [21] BROWNELL, W.E. Efflorescence resulting from sulfates in clay raw materials. *J. Am. Ceram. Soc.*, 41(8), 310-314, 1958.
- [22] HAAGE, R. Efflorescence on bricks and masonry. Origin, removal prevention. *ZI Int.*, 4/91, 170-175, 1991.
- [23] TOURNERET, L.; BERGER, F.; MAVON, C.; CHAMBAUDET, A. Efflorescence: study of the formation of calcium sulphate during firing of ceramics ware. *ZI Int.*, 52 (6), 15-25, 1999.
- [24] UNE 67-029:1995. Ladrillos cerámicos de arcilla cocida. Ensayo de eflorescencia.
- [25] UNE-EN 772-5:2002. Métodos de ensayo de piezas para la fábrica de albañilería. Determinación del contenido de sales solubles activas en las piezas de arcilla cocida para albañilería.

Recibido: 22/02/2010

Aceptado: 11/05/2010